

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09C 1/00, 1/64	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/09617 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Februar 2000 (24.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05915		(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Postfach, D-64271 Darmstadt (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 11. August 1999 (11.08.99)		(81) Bestimmungsstaaten: CN, DE, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(30) Prioritätsdaten: 198 36 810.0 14. August 1998 (14.08.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): ANDES, Stephanie [DE/DE]; Gustav-Hoch-Strasse 21, D-63452 Hanau (DE). GEORGE, Sabine [DE/DE]; Jägersburgerstrasse 15, D-64625 Bensheim (DE). HERBSKI, Margarete [DE/DE]; Am Mühlberg 6, D-64407 Gross-Bieberau (DE). REYNEDERS, Peter [DE/DE]; Bessunger Strasse 190, D-64347 Griesheim (DE). VOGT, Reiner [DE/DE]; Schulzweg 19, D-64289 Kranichstein (DE). DIETZ, Johann [DE/DE]; Am Bieberbach 20, D-63128 Dietzenbach (DE). KNIESS, Helge [DE/DE]; Rudolf-Diesel-Strasse 15, D-64331 Weiterstadt (DE). STEUDEL, Elke [DE/DE]; Elsa-Brandström-Weg 60, D-64289 Darmstadt (DE).		

(54) Title: MULTI-LAYER PIGMENTS BASED ON COATED METAL LAMINA

(54) Bezeichnung: MEHRSCHECHTPIGMENTE AUF BASIS BESCHICHTETER METALLPLÄTTCHEN

(57) Abstract

The invention relates to multi-layer pigments based on plate-like metal substrates whose coating with two or more metal oxide layers is carried out exclusively in the aqueous medium in a one-pot reaction method. The invention also relates to the use of the multi-layer pigments in paints, lacquers, printing inks, safety printing inks, plastics, ceramic materials, in cosmetic formulations and for the laser marking of plastics.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mehrschichtpigmente auf der Basis von plättchenförmigen Metallsubstraten, deren Belegung mit zwei oder mehr Metalloxidschichten ausschließlich im wässrigen Medium im Eintopfverfahren erfolgt. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Mehrschichtpigmente in Farben, Lacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, in kosmetischen Formulierungen sowie zur Lasermarkierung von Kunststoffen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Mehrschichtpigmente auf Basis beschichteter Metallplättchen

Die vorliegende Erfindung betrifft Mehrschichtpigmente auf der Basis von plättchenförmigen Metallsubstraten, deren Belegung mit zwei oder mehr Metalloxidschichten ausschließlich im wässrigen Medium im Eintopfverfahren erfolgt. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Mehrschichtpigmente in Farben, Lacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien und in kosmetischen Formulierungen.

Effektpigmente werden in vielen Bereichen der Technik eingesetzt, beispielsweise in Automobilacken, Lacken, Tinten, Anstrichfarben, Druckfarben, insbesondere Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und in kosmetischen Zubereitungen.

Ihre optische Wirkung beruht auf der gerichteten Reflexion von Licht an überwiegend flächig ausgebildeten, zueinander parallel ausgerichteten, metallischen oder stark lichtbrechenden Pigmentteilchen. Letztere sind plättchenförmig und ihre optischen Eigenschaften werden durch Reflexion und Interferenz bestimmt.

Effektpigmente, die einen winkelabhängigen Farbwechsel zwischen mehreren Interferenzfarben zeigen, sind aufgrund ihres Farbenspiels von besonderem Interesse für Automobilackierungen sowie bei fälschungssicheren Wertschriften. Derartige Pigmente auf der Basis von mehrfach beschichteten plättchenförmigen Metallsubstraten, insbesondere Aluminiumplättchen, sind bekannt.

Erstmals wurden Mehrschichtpigmente auf Basis einer zentralen hochreflektierenden Metallschicht in der U.S. 3,438,796 beschrieben. Im Hochvakuum wurden alternierend SiO_2 - und Aluminiumschichten in einem Aufdampfverfahren abgeschieden, von der Basisfolie abgetrennt, gemahlen und klassiert. Bedingt durch das Herstellverfahren ist die chemische Resistenz so hergestellter Pigmentpulver aber sehr gering, da das verwendete Metall an den Kanten für den chemischen Angriff offenliegt. Die so erhaltenen beschichteten Aluminiumpigmente sind teuer

und das Verfahren ist für den großtechnischen Maßstab denkbar ungeeignet.

Aus der U.S. 4,879,140 ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Aluminiumpigmenten bekannt, bei dem in einem Mikrowellenplasma Metallverbindungen derart verdampft werden, daß sie sich an vorge-sehenen Oberflächen in der Kammer als Film abscheiden. Dieser Film läßt sich mechanisch entfernen, mahlen und geeignet klassieren. Auch dieses Verfahren unterliegt den erwähnten Nachteilen in Kosten und Dimension.

In der EP 0 668 329 A2 werden polychromatische Pigmente mit einem Aluminiumsubstrat offenbart, das in einem neutralem, wäßrigem Medium mit Siliziumdioxid beschichtet wird. Die naßchemische Belegung der Substrate erfolgt durch hydrolytische Zersetzung organischer Silizium-Verbindungen in einer Ammoniak-Lösung, wobei der pH-Wert sich nicht ändert. Nachfolgend lassen sich mit dem CVD-Verfahren weitere Schichten von z.B. Metallen auf die SiO₂ beschichteten Aluminium-substrate aufbringen.

In den Patentanmeldungen EP 0 686 675 A1, EP 0 708 154 A2 und EP 0 741 170 A1 werden ebenfalls Aluminiumpigmente mit Hilfe des CVD-Verfahrens mit Metalloxidschichten belegt.

Aus der EP 0 826 745 A2 sind durch Physical Vapor Deposition (PVD) hergestellte Metallpigmente auf Aluminiumbasis bekannt, die sich dadurch auszeichnen, daß alle nach der Zerkleinerung eines durch PVD erzeugten Metallfilms freiliegenden Metallflächen, insbesondere die Bruchflächen, mit einer passivierenden Schutzschicht belegt sind.

Von großem Nachteil sind bei allen Aufdampfverfahren die damit ver-bundenen hohen Kosten.

In der EP 0 768 343 A2 werden Glanzpigmente beansprucht, wobei auf metallische Substrate durch hydrolytische Zersetzung organischer Siliziumverbindungen SiO₂-Schichten aufgebracht werden. Die Zersetzung wird durch die Anwesenheit eines organischen Lösemittels unterstützt, in

dem die metallorganischen Einsatzkomponenten mehr oder weniger gut löslich sind. Bedingt durch den Einsatz von metallorganischen Komponenten und organischen Lösungsmitteln ist dieses Verfahren nicht sehr ökonomisch und macht gleichzeitig hohe Sicherheitsvorkehrungen erforderlich.

Aus der U.S. 2,885,366 ist die Beschichtung von Aluminiumplättchen mit Siliziumdioxid aus Wasserglaslösungen bekannt. Die Oxidschicht wird hier jedoch nur zur Passivierung der Aluminiumoberfläche aufgebracht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein Mehrschichtpigment auf Basis von Metallplättchen herzustellen, wobei die Belegung des Basissubstrats weder durch CVD- noch PVD-Verfahren erfolgen soll, sondern ausschließlich naßchemisch und ohne Einsatz von brennbaren Verbindungen. Gleichzeitig soll sich das Pigment durch seine optischen Eigenschaften und/oder starke Winkelabhängigkeit der Interferenzfarben und seine vorteilhaften Anwendungseigenschaften auszeichnen.

Überraschenderweise wurde nun ein Mehrschichtpigment auf Basis von mehrfach beschichteten plättchenförmigen Metallsubstraten gefunden, wobei die Belegung des Substrats mit Dielektrika im wässrigen Medium im Eintopfverfahren erfolgt. Das naßchemisch beschichtete Metallsubstrat zeichnet sich insbesondere durch seine Farbstärke aus. Metallplättchen wie Aluminium, die für sich in Wasser bei unterschiedlichen pH-Werten unter Wasserstoffentwicklung reagieren, lassen sich durch geeignete Wahl der Beschichtungsparameter in chemisch inerte Mehrschichtpigmente überführen.

Gegenstand der Erfindung sind somit Mehrschichtpigmente auf Basis von plättchenförmigen Metallpigmenten, hergestellt indem Metallpigmente ausschließlich naßchemisch im Eintopfverfahren belegt werden, wobei die Metallpigmente zunächst in Wasser suspendiert, bei einem pH-Wert von 6-11 mit einer amorphen glasartigen Schicht und nachfolgend bei einem pH-Wert von < 4 mit ein oder mehreren Metalloxiden bzw. Metalloid-gemischen belegt werden.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der so hergestellten Mehrschichtpigmente in Farben, Lacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien und kosmetischen Formulierungen. Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente als Dotierstoff bei der Lasermarkierung von Kunststoffen.

Geeignete Basissubstrate für die erfindungsgemäßen Mehrschichtpigmente sind Plättchen aus Metall oder Metallegierungen, wie z. B. Eisen, Aluminium, Zinn, Zink, Silber, Kupfer, Titan, Lanthanide, Kobalt, Nickel, sowie alle dem Fachmann bekannten handelsüblichen Metallpulver, die in Wasser weitgehend stabil sind. Weiterhin können als Basissubstrat auch Gemische der genannten Metalle und Metallegierungen eingesetzt werden. Bevorzugte Basissubstrate sind Aluminiumplättchen sowie Aluminiumlegierungen.

Die Größe der Basissubstrate ist an sich nicht kritisch und kann auf den jeweiligen Anwendungszweck abgestimmt werden. In der Regel haben die plättchenförmigen Metallsubstrate eine Dicke zwischen 0,1 und 5 µm, insbesondere zwischen 0,2 und 4,5 µm. Die Ausdehnung in den beiden anderen Bereichen beträgt üblicherweise zwischen 1 und 250 µm, vorzugsweise zwischen 2 und 200 µm und insbesondere zwischen 5 und 50 µm.

Die Dicke der einzelnen Metalloxidschichten auf dem Metallsubstrat ist wesentlich für die optischen Eigenschaften des Mehrschichtpigments. Für ein Pigment mit intensiven Interferenzfarben muß die Dicke der einzelnen Schichten genau aufeinander eingestellt werden.

Die bei zunehmender Filmdicke resultierende Variation der Farbe ergibt sich aus der Verstärkung bzw. Schwächung bestimmter Wellenlängen des Lichtes durch Interferenz. Wenn mehrere Schichten in einem Mehrschichtpigment die gleich optische Dicke besitzen, wird die Farbe des reflektierten Lichts mit zunehmender Zahl der Schichten intensiver. Darüber hinaus kann durch geeignete Wahl der Schichtdicken eine besonders starke Variation der Farbe in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel erreicht

werden. Es bildet sich ein ausgeprägter sogenannter Farbflop aus. Die Dicke der einzelnen Metalloxidschichten unabhängig von ihrem Brechungsindex beträgt in Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet in der Regel 10 bis 1000 nm, vorzugsweise 15 bis 800 nm und insbesondere 20-600 nm.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtpigmente weisen in der Regel mindestens zwei Metalloxidschichten auf. Vorzugsweise handelt es sich um eine niedrigbrechende Schicht in Kombination mit einer farbigen oder farblosen hochbrechenden Metalloxidschicht. Die Pigmente können bis zu 12 Schichten aufweisen, wobei die Dicke aller Schichten auf dem Metallsubstrat 3 µm allerdings nicht überschreien sollte. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mehrschichtpigmente nicht mehr als 7, insbesondere nicht mehr als 5 Metalloxidschichten. Insbesondere bevorzugt sind Pigmente, die auf dem Metallsubstrat zunächst mit einer amorphen glasartigen Schicht, vorzugsweise einer amorphe SiO₂-Schicht, und nachfolgend mit TiO₂ und/oder Fe₂O₃ beschichtet sind.

Die amorphe Glasschicht auf dem Metallsubstrat besteht vorzugsweise aus SiO₂, Al₂O₃, AlO(OH), B₂O₃ oder aus den Gemischen der genannten Metalloxide. Die Dicke der Schicht beträgt 10-1000 nm, vorzugsweise 20-800 nm und insbesondere 30-600 nm.

Die amorphe glasartige Schicht, z. B. eine SiO₂-Schicht, auf dem Substrat führt zu einer Inertisierung, so daß die so behandelten Metallsubstrate über längere Zeit in einem wäßrigen Medium lagern können, während die unbehandelten Metallpulver sich oft schon binnen Tagesfrist zu den adäquaten Oxihydraten abreakiert haben. Selbst saure pH-Bereiche werden von den behandelten Metallpulvern unbeschadet überstanden, ebenso alkalische. Die Stabilität der Metallsubstrate in wäßrigen Medien lässt sich zumeist durch Nachbehandlung mit bekannten oberflächenaktiven Substanzen steigern. Häufig empfiehlt es sich die Metallplättchen vor der Belegung zu passivieren. Die Passivierung erfolgt, indem das Metallpulver in wäßriger Lösung mit einem Oxidationsmittel, vorzugsweise mit Wasserstoffperoxid oder HNO₃, behandelt wird. Das so passivierte

Metallsubstrat wird anschließend mit der amorphen glasartigen Schicht belegt.

Vorzugsweise werden auf die amorphe glasartige Schicht ein oder mehrere farbige oder farblose hochbrechende Metalloxidschichten aufgebracht. Als hochbrechendes Schichtmaterial eignen sich alle dem Fachmann bekannten hochbrechenden Materialien, die filmartig und einfach auf die Substratmaterialien aufgebracht werden können.

Besonders geeignet sind Metalloxide oder Metalloidgemische, wie z.B. TiO₂, Fe₂O₃, ZrO₂, ZnO, SnO₂, BiOCl, Pseudobrookit oder Verbindungen mit hoher Brechzahl, wie z. B. Eisenoxidhydrate, Titansuboxide, Chromoxide sowie Mischungen bzw. Mischphasen der genannten Verbindungen untereinander oder mit anderen Metalloxiden. Die Dicke dieser Schicht beträgt 10-550 nm, vorzugsweise 15-400 nm und insbesondere 20-350 nm.

Als farblose niedrigbrechende für die Beschichtung geeignete Materialien sind vorzugsweise Metalloxide bzw. die entsprechenden Oxidhydrate, wie z.B. SiO₂, Al₂O₃, AlO(OH), B₂O₃ oder ein Gemisch der genannten Metalloxide, zu nennen. Die Dicke der niedrigbrechenden Schicht beträgt 10-1000 nm, vorzugsweise 20-800 nm und insbesondere 30-600 nm.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtpigmente werden hergestellt, indem auf das inertisierte und gegebenenfalls passivierte Metallsubstrat durch hydrolytische Zersetzung von Metallsalzen hoch- und niedrigbrechende Interferenzschichten mit genau definierter Dicke und glatten Oberflächen abgeschieden werden. Von besonderer Bedeutung ist, daß bei jeder Belegung der pH-Wert neu eingestellt werden muß.

Zur Herstellung der Pigmente werden zunächst die Metallsubstrate, die vor der Beschichtung von gegebenenfalls anhaftenden organischen Bestandteilen befreit werden, in Wasser suspendiert und bei einem pH-Wert von 6-11 mit einer amorphen glasartigen Schicht belegt. Diese amorphe Schicht entsteht vorzugsweise durch Ausfällung von SiO₂ aus Natron- oder Kaliwasserglaslösungen oder durch hydrolytische Zersetzung von Aluminium-, Zinn-, Zink- oder Borsalzen, sowie deren Lösungen in alkalischer und

kationischer Form. Für die Inertisierung der Metallsubstrate eignen sich ebenfalls Phosphate, wie z.B. Zink-, Zinn(II)-, Zinn(IV)-, Aluminium- oder Zirkonphosphate.

Nach der Belegung mit der amorphen Schicht wird der pH-Wert mit einer Mineralsäure auf < 4 abgesenkt. Durch die Zugabe von ein oder mehreren hydrolysierbaren Metallsalzen werden die Metalloxide bzw. Metalloidhydrate direkt auf die amorphe glasartige Schicht aufgefällt, ohne daß es zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert wird üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base und/oder Säure konstant gehalten. Zuletzt werden die beschichteten Pigmente abgetrennt, gewaschen und getrocknet und gegebenenfalls gechlüht, wobei die Glühtemperatur in Hinblick auf das eingesetzte Substrat und die jeweils vorliegende Beschichtung variiert. In der Regel liegen die Glühtemperaturen zwischen 250 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 350 und 900 °C.

Vorzugsweise werden die Metallpigmente, insbesondere Aluminiumplättchen, zunächst mit einer amorphen SiO₂-Schicht bei einem pH-Wert von 6-8 belegt. Nachfolgend wird auf die amorphe SiO₂-Schicht im stark sauren Medium naßchemisch eine TiO₂-Schicht und/oder Fe₂O₃-Schicht aufgebracht. Weiterhin bevorzugt sind Mehrschichtpigmente, die eine Schichtenfolge aus SiO₂, SnO₂, TiO₂ und/oder Fe₂O₃ oder aus SiO₂, SnO₂, TiO₂, SiO₂, SnO₂ und TiO₂ bzw. aus SiO₂, SnO₂, Fe₂O₃, SiO₂, SnO₂ und Fe₂O₃ aufweisen.

Das Aufbringen der amorphen Siliziumdioxidschicht kann z.B. wie folgt vorgenommen werden. Zu einer auf etwa 50-100 °C erhitzten Suspension des zu beschichteten Metallsubstrats wird bei pH=6-11 eine Kali- oder Natronwasserglaslösung zudosiert. Durch gleichzeitige Zugabe einer verdünnten Mineralsäure wie z.B. HCl, HNO₃ oder H₂SO₄, wird der pH-Wert konstant gehalten. Sobald die gewünschte Schichtdicke an SiO₂ erreicht ist, wird die Zugabe der Wasserglaslösung gestoppt. Anschließend wird ca. 0,5 h nachgerührt.

Für das Aufbringen der Titandioxidschichten wird das in der U.S. 3,553,001 beschriebene Verfahren bevorzugt. Zu einer auf etwas 50-100 °C erhitzten

Suspension des zu beschichtenden Materials wird langsam eine wäßrige Titansalzlösung zugegeben, und es wird durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base, wie z.B. wäßrige Ammoniaklösung oder wäßrige Alkalilauge, ein weitgehend konstanter pH-Wert von etwa 0,5-3 eingehalten. Sobald die gewünschte Schichtdicke an TiO₂ erreicht ist, wird die Zugabe der Titansalzlösung und der Base gestoppt. Dieses auch als Titrationsverfahren bezeichnete Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß ein Überschuß an Titansalz vermieden wird. Das wird dadurch erreicht, daß man pro Zeiteinheit nur eine solche Menge der Hydrolyse zuführt, wie sie für eine gleichmäßige Beschichtung mit dem hydratisierten TiO₂ erforderlich ist und wie pro Zeiteinheit von der verfügbaren Oberfläche der zu beschichtenden Substrate aufgenommen werden kann. Es entstehen deshalb keine hydratisierten Titandioxidteilchen, die nicht auf der zu beschichtenden Oberfläche niedergeschlagen sind.

Bei der Belegung der Metallsubstrate können auch die zur Herstellung von Perlglanzpigmenten entwickelten naßchemischen Beschichtungsverfahren angewendet werden, wie sie z. B. beschrieben sind in den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 454, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602 und 32 35 017.

Zur Erhöhung der Licht- und Wetterstabilität empfiehlt es sich häufig in Abhängigkeit vom Einsatzgebiet das Mehrschichtpigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 oder DE-OS 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage. Durch diese Nachbeschichtung wird die chemische Stabilität der Pigmente weiter erhöht und/oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Anwendungsmedien, erleichtert.

Die erfindungsgemäßen Pigmente sind mit einer Vielzahl von Farbsystemen kompatibel, vorzugsweise aus dem Bereich der Lacke, Farben und Druckfarben. Aufgrund der nicht kopierbaren Effekte können die erfindungsgemäßen Mehrschichtpigmente insbesondere bei der Her-

stellung von fälschungssicheren Wertschriften, wie z.B. Geldscheinen, Schecks, Scheckkarten, Kreditkarten, Ausweisen, Identifikationskarten, Steuermarken, Briefmarken, Bahn- und Flugtickets, Telefonkarten, Lotterielosen, Geschenkkzertifikaten, etc. in Sicherheitsdruckfarben verwendet werden.

Weiterhin sind die Schichtpigmente für funktionelle Anwendungen im Korrosionsschutz sowie im Leitfähigkeitssektor geeignet.

Die erfindungsgemäßen Pigmente sind ebenfalls als Dopant - allein oder in Kombination mit anderen bekannten Dotierstoffen - bei der Lasermarkierung von Kunststoffen geeignet. Durch den Zusatz der Pigmente in Konzentrationen von 0,1 bis 4 Gew. % bezogen auf das Kunststoffsystem, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gew. % und insbesondere 0,3 bis 2,0 Gew. %, wird bei der Lasermarkierung ein hoher Kontrast erreicht. Die Konzentration der Pigmente im Kunststoff ist allerdings von dem eingesetzten Kunststoffsystem abhängig. Der geringe Pigmentanteil verändert das Kunststoffsystem unwesentlich und beeinflusst nicht dessen Verarbeitbarkeit.

Alle bekannten thermoplastischen Kunststoffe, wie sie z. B. im Ullmann, Bd. 15, S. 457 ff., Verlag VCH, beschrieben sind, können für die Lasermarkierung Anwendung finden. Geeignete Kunststoffe sind z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polyamide, Polyester, Polyesterester, Polyetherester, Polyphenylenether, Polyacetat, Polybutylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylacetat, Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Polycarbonat, Polyethersulfone, Polyetherketone sowie deren Copolymeren und/oder Mischungen. Insbesondere geeignet sind thermoplastische Polyurethane (TPU) aufgrund ihrer hochwertigen mechanischen Eigenschaften und den kostengünstigen Verarbeitungsmethoden. Thermoplastischen Polyurethane sind seit langem aus zahlreichen Literaturveröffentlichungen und Patentschriften, wie z. B. aus der GB 1 057 018 oder EP 0 594 931, bekannt.

Die Einarbeitung der beschichteten Metallpigmente in den thermoplastischen Kunststoff erfolgt, indem das Kunststoffgranulat mit dem

Pigment gemischt und dann unter Wärmeeinwirkung verformt wird. Dem Kunststoffgranulat können bei der Einarbeitung der Pigmente gegebenenfalls Haftmittel, organische polymerverträgliche Lösemittel, Stabilisatoren und/oder unter den Arbeitsbedingungen temperaturstabile Tenside zugesetzt werden. Die Herstellung der Kunststoffgranulat/Pigment-Mischung erfolgt in der Regel so, daß in einem geeigneten Mischer das Kunststoffgranulat vorgelegt, mit eventuellen Zusätzen benetzt und danach das Pigment zugesetzt und untergemischt wird. Die Pigmentierung des Kunststoffes erfolgt in der Regel über ein Farbkonzentrat (Masterbatch) oder Compound. Die so erhaltene Mischung kann dann direkt in einem Extruder oder einer Spritzgießmaschine verarbeitet werden. Die bei der Verarbeitung gebildeten Formkörper zeigen eine sehr homogene Verteilung der Pigmente. Anschließend findet die Lasermarkierung statt.

Die Beschriftung mit dem Laser erfolgt derart, daß der Probenkörper in den Strahlengang eines gepulsten Lasers, vorzugsweise eines Nd-YAG-Lasers (1064 bzw. 532 nm) oder CO₂-Lasers (10,6 µm) gebracht wird. Ferner ist eine Beschriftung mit einem Excimer-Laser, z. B. über eine Maskentechnik, möglich. Jedoch sind auch mit anderen herkömmlichen Lasertypen, die eine Wellenlänge in einem Bereich hoher Absorption des verwendeten Pigments aufweisen, die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Die erhaltene Markierung wird durch die Bestrahlungszeit (bzw. Pulszahl bei Pulslasern) und Bestrahlungsleistung des Lasers sowie des verwendeten Kunststoffsystems bestimmt. Die Leistung der verwendeten Laser hängt von der jeweiligen Anwendung ab und kann im Einzelfall vom Fachmann ohne weiteres ermittelt werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung der Pigmente in Formulierungen wie Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Autolacken, Lacken, Kunststoffen, keramischen Materialien, in kosmetischen Formulierungen und zur Lasermarkierung von Kunststoffen.

Es versteht sich von selbst, daß für die verschiedenen Anwendungszwecke die erfindungsgemäßen Mehrschichtpigmente auch vorteilhaft in Abmischung mit anderen Pigmenten, wie z. B. transparenten und

deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie mit plättchenförmigen Eisenoxiden, organischen Pigmenten, holographischen Pigmenten, LCPs (Liquid Crystal Polymers), und herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten Glimmer- und SiO₂-Plättchen, etc., verwendet werden können. Die Mehrschichtpigmente können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllern gemischt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele:

Beispiel 1

100 g Aluminiumpulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von ~20 µm (Resist 501 der Fa. Eckart-Werke), das thermisch von der organischen Oberflächenbehandlung bei 400 °C befreit wurde, werden in 2 l vollentsalztem Wasser suspendiert. Nach 0,5 h wird mit der Zugabe der Natronwasserglaslösung bei pH = 7,5 begonnen, wobei die Dosierrate 2 ml/min beträgt. Es werden insgesamt 1230 g einer an SiO₂ 13,5 %-igen Natronwasserglaslösung zugegeben. Dabei wird der pH-Wert bei 7,5 mittels Salzsäure konstant gehalten. Es wird solange titriert bis die gewünschte Schichtdicke (Inertisierung) erreicht ist. Danach wird die Dosierung abgestellt und die Reaktion durch 0,5 h bei 90 °C Nachrührzeit vervollständigt. Nun wird der pH-Wert auf 3,0 gestellt und bei 75 °C mit dem Zudosieren einer 3 %-igen Eisen(III)chloridlösung begonnen. Der pH-Wert wird mit 32 %-iger Natronlauge auf pH = 3,0 konstant gehalten. Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke an Eisen(III)oxid röhrt man noch 0,5 h nach und filtriert ab. Nach dem Trocknen wird gesiebt und bei 400 °C getempert.

Das Produkt besteht aus 32,5 % Aluminium, 57,5 % SiO₂ und 10,0 % Fe₂O₃ und glänzt charakteristisch rotmetallisch.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 werden 100 g Aluminiumpulver mit einer SiO₂-Schicht belegt. Man erhitzt für 0,5 h auf 90 °C und versetzt mit 4 ml/min mit einer Titanetetrachloridlösung (400 g/l) bei pH=1,8 bis zur gewünschten Schichtdicke. Hierbei wird der pH-Wert mit Natronlauge konstant gehalten. Nach beendeter Belegung wird 15 min nachgerührt. Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und bei 400 °C getempert. Das Produkt besteht aus 32,5 % Aluminium, 57,5 % SiO₂ und 10,0 % TiO₂ und glänzt charakteristisch silbrig.

Beispiel 3

100 g Aluminiumpulver werden in 400 ml 10 %-iger Wasserstoffperoxidlösung suspendiert und durch 10-minütiges Kochen passiviert. Das passivierte Aluminiumpulver wird in 2 l VE-Wasser suspendiert und 0,5 h gerührt. Die Natronwasserglaslösung wird bei einem pH-Wert von 6,5 mit einer Dosierrate von 2 ml/min zugegeben. Es werden insgesamt 1230 g einer an SiO₂ 13,5 %-igen Wasserglaslösung zugegeben. Dabei wird der pH-Wert bei 6,5 mit Salzsäure konstant gehalten. Es wird solange titriert bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Die Suspension wird 0,5 h nachgerührt und anschließend mit einer Zinnlösung (11,6 g SnCl₄ · 5H₂O gelöst in 40 ml 37 %iger Salzsäure und mit VE-Wasser auf 400 ml aufgefüllt) mit einer Dosierrate von mit 4 ml/min solange versetzt bis der pH-Wert auf 1,8 gesunken ist. Der pH-Wert wird mit Natronlauge auf 1,8 konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe der Zinnsalzlösung wird 0,5 h nachgerührt. Danach wird mit 4 ml/min Titanetetrachloridlösung (400 g/l) bei pH 1,8 bis zur gewünschten Schichtdicke zugefahren. Hierbei wird der pH-Wert mit Natronlauge auf 1,8 konstant gehalten. Nach einer Nachrührzeit von 15 min wird das Produkt abfiltriert, gewaschen, getrocknet und bei 400 °C getempert. Das Produkt besteht aus 33,3 % Aluminium, 55,6 % SiO₂, 1,5 % SnO₂ und 9,6 % TiO₂ und glänzt charakteristisch silbrig.

Beispiel 4

Analog Beispiel 3 werden 100 g Aluminiumpulver zunächst mit 400 ml 10 %-iger Wasserstoffperoxidlösung passiviert und nachfolgend bei pH=6,5 mit SiO₂ beschichtet. Die Suspension wird 0,5 h bei 90 °C nachgerührt und anschließend mit einer Zinnlösung (11,6 g SnCl₄ · 5H₂O gelöst in 40 ml 37 %iger Salzsäure und mit VE-Wasser auf 400 ml aufgefüllt) mit einer Dosierrate von mit 4 ml/min solange versetzt bis der pH-Wert auf 1,8 gesunken ist. Der pH-Wert wird mit Natronlauge auf 1,8 gehalten. Nach beendeter Zugabe der Zinnsalzlösung wird 0,5 h nachgerührt. Nun wird der pH-Wert auf 3,0 gestellt und bei 75 °C mit dem Zudosieren einer 3 %-igen Eisen(III)chloridlösung begonnen. Der pH-Wert wird mit 32 %-iger Natronlauge konstant gehalten. Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke an Eisen(III)oxid wird zur Vervollständigung der Fällung 0,5 h nachgerührt. Das Produkt wird abfiltriert, getrocknet, gesiebt und bei 400 °C getempert.

Das Produkt besteht aus 31,7 % Aluminium, 52,0 % SiO₂, 2,0 % SnO₂ und 14,3 % Fe₂O₃ und glänzt charakteristisch hell goldfarben.

Beispiel 5

Analog Beispiel 3 werden 100 g Aluminiumpulver zunächst mit 400 ml 10 %-iger Wasserstoffperoxidlösung passiviert und nachfolgend bei pH=6,5 mit SiO₂ beschichtet. Die Suspension wird 0,5 h bei 90 °C nachgerührt. Anschließend wird mit einer Zinnsalzlösung (11,6 g SnCl₄ · 5H₂O gelöst in 40 ml 37 %iger Salzsäure und mit VE-Wasser auf 400 ml aufgefüllt) mit einer Dosierrate von mit 4 ml/min solange versetzt bis der pH-Wert auf 1,8 gesunken ist. Mit Natronlauge wird dieser pH-Wert konstant gehalten. Nach Verbrauch der Zinnlösung wird 0,5 h nachgerührt. Nun wird mit 4 ml/min Titanetrachloridlösung (400 g/l) bei einem pH-Wert von 1,8 bis zur gewünschten Schichtdicke zugefahren. Bei der Belegung wird der pH-Wert mit Natronlauge konstant gehalten. 15 min nach Ende der Titandioxidbelegung wird der pH mit Natronlauge auf 6,5 eingestellt. Die Zugabe der Natronwasserglaslösung erfolgt mit einer Dosierrate von 2 ml/min. Es werden insgesamt 1230 g einer an SiO₂ 13,5 %-igen Wasserglaslösung

zugegeben. Dabei wird der pH-Wert mit Salzsäure konstant gehalten. Es wird solange titriert bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Man lässt 0,5 h nachröhren und versetzt dann mit einer Zinnsalzlösung (11,6 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gelöst in 40 ml 37 %iger Salzsäure und mit VE-Wasser auf 400 ml aufgefüllt) mit einer Dosierrate von 4 ml/min solange bis der pH-Wert auf 1,8 gesunken ist. Nach beendeter Zugabe wird 0,5 h nachgerührt. Nun wird mit 4 ml/min eine Titanetrachloridlösung (400 g/l) bei pH 1,8 bis zur gewünschten Schichtdicke zudosiert. Hierbei wird der pH-Wert mit Natronlauge auf 1,8 konstant gehalten. Nach beendeter Belegung wird 15 min nachgerührt. Zuletzt wird das Produkt abfiltriert, gewaschen, getrocknet und bei 400 °C getempert.

Das Produkt besteht aus 19,9 % Aluminium, 66,3 % SiO_2 , 1,8 % SnO_2 und 12,0 % TiO_2 und glänzt charakteristisch goldfarben.

Beispiel 6

100 g goldfarbenes Messingpulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 28 µm (Resist CT der Fa. Eckart-Werke), das thermisch von der organischen Oberflächenbehandlung bei 400 °C befreit wurde, werden in 2 l vollentsalztem Wasser suspendiert. Nach 0,5 h wird mit der Zugabe der Natronwasserglaslösung bei pH = 7,5 begonnen, wobei die Dosierrate 2 ml/min beträgt. Es werden insgesamt 1230 g einer an SiO_2 13,5 %-igen Natronwasserglaslösung zugegeben. Dabei wird der pH-Wert bei 7,5 mittels Salzsäure konstant gehalten. Es wird solange titriert bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Danach wird die Dosierung abgestellt und die Reaktion durch 0,5 h bei 90 °C Nachrührzeit vervollständigt. Nun wird der pH-Wert auf 3,0 gestellt und bei 75 °C mit dem Zudosieren einer 3 %-igen Eisen(III)chloridlösung begonnen. Der pH-Wert wird mit 32 %-iger Natronlauge auf pH = 3,0 konstant gehalten. Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke an Eisen(III)oxid röhrt man noch 0,5 h nach und filtriert ab. Nach dem Trocknen wird gesiebt und bei 400 °C getempert.

Das Produkt besteht aus 32,3 % Messing, 53,7 % SiO_2 und 14,0 % Fe_2O_3 und glänzt charakteristisch kupfergold.

Beispiel 7

100 g Aluminiumpulver, das thermisch von der organischen Oberflächenbehandlung bei 400 °C befreit wurde, werden in 2 l vollentsalztem Wasser suspendiert. Nun wird der pH-Wert auf 6,0 eingestellt. Man titriert bei 75 °C getrennt aber gleichzeitig eine Lösung aus 20 g SnSO₄ in 100 ml VE-Wasser mit einer Lösung von 40 ml H₃PO₄ (Orthophosphorsäure der Dichte 1,75 g/cm³ in 80 ml VE-Wasser) in die Aluminiumflake-Suspension. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Reaktion 0,5 h nachgerührt. Nun wird der pH-Wert auf 3,0 gestellt und bei 75 °C mit dem Zudosieren einer 3 %-igen Eisen(III)chloridlösung begonnen. Der pH-Wert wird mit 32 %-iger Natronlauge auf pH = 3,0 konstant gehalten. Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke an Eisen(III)oxid röhrt man noch 0,5 h nach und filtriert ab. Nach dem Trocknen wird gesiebt und bei 400 °C getempert.

Das Produkt besteht aus 71,8 % Aluminium, 13,8 % Phosphat und 14,4 % Fe₂O₃ und glänzt charakteristisch rotmetallisch.

Beispiel 8

Es werden rotbraune Spritzgußkörper aus einem Polypropylen (Stamylan PPH 10, Fa. DSM) hergestellt, die 0,5 % Aluminiumpigment aus Beispiel 1 enthalten.

Die Beschriftung mit einem Nd-YAG-Laser (12 Ampere, 10 kHz Pulsfrequenz und 200 mm/s) ist kontrastreich (dunkle Markierung) und abriebfest.

Die Beschriftung mit einem CO₂-Laser (Energiedichte 7,3 J/cm²) führt zu einer hellgrauen Markierung.

Patentansprüche

1. Mehrschichtpigmente auf Basis von plättchenförmigen Metallpigmenten, hergestellt in dem die Metallpigmente ausschließlich naßchemisch im Eintopfverfahren belegt werden, wobei die Metallpigmente, gegebenenfalls vorab passiviert, zunächst in Wasser suspendiert, bei einem pH-Wert von 6-11 mit einer amorphen glasartigen Schicht und nachfolgend bei einem pH-Wert von < 4 mit ein oder mehreren Metalloxiden bzw. Metalloidgemischen belegt werden.
2. Mehrschichtpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die amorphe glasartige Schicht aus SiO_2 , B_2O_3 und/oder Phosphat oder deren Gemischen besteht.
3. Mehrschichtpigment nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloidschicht bzw. die Schicht aus einem Metalloidgemisch aus Titandioxid, Eisenoxid, Siliziumdioxid, Bismutoxidchlorid, Zirkonoxid, Zinnoxid, Zinkoxid, Titansuboxiden, Eisenoxidhydraten und/oder Chromoxid besteht.
4. Mehrschichtpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Metallpigment bis zu 12 Schichten aus Metalloxiden bzw. Metalloidgemischen aufgebracht sind.
5. Mehrschichtpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpigmente Aluminiumplättchen sind.
6. Mehrschichtpigment nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Aluminiumplättchen mit einer amorphen SiO_2 -Schicht und nachfolgend mit einer TiO_2 - und/oder Fe_2O_3 -Schicht belegt sind.
7. Mehrschichtpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpigmente mit einer amorphen SiO_2 -Schicht und nachfolgend mit einer SnO_2 -, TiO_2 - und/oder Fe_2O_3 -Schicht belegt sind.

8. Mehrschichtpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpigmente mit einer amorphen SiO₂-Schicht und nachfolgend mit einer SnO₂-, TiO₂-, SiO₂-, SnO₂- und TiO₂-Schicht alternierend belegt sind.
9. Mehrschichtpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpigmente mit einer amorphen SiO₂-Schicht und nachfolgend mit einer SnO₂-, Fe₂O₃-, SiO₂-, SnO₂- und Fe₂O₃-Schicht alternierend belegt sind.
10. Verwendung der Mehrschichtpigmente nach Anspruch 1 in Farben, Lacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, in kosmetischen Formulierungen, zur Lasermarkierung von Kunststoffen und zur Abmischung mit anderen Pigmenten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/EP 99/05915

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C1/00 C09C1/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 768 343 A (BASF AG) 16 April 1997 (1997-04-16) cited in the application the whole document -----	1-10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the Invention

"X" document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

22 December 1999

Date of mailing of the International search report

11/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethe, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05915

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 768343	A 16-04-1997	DE CA JP US	19538295 A 2187809 A 9124971 A 5763086 A	17-04-1997 15-04-1997 13-05-1997 09-06-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In internationales Altenzeichen

PCT/EP 99/05915

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09C1/00 C09C1/64

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09C C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 768 343 A (BASF AG) 16. April 1997 (1997-04-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Ablaufdatum des Internationalen Recherchenberichts
22. Dezember 1999	11/01/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Luethe, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05915

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 768343	A	16-04-1997	DE 19538295 A CA 2187809 A JP 9124971 A US 5763086 A	17-04-1997 15-04-1997 13-05-1997 09-06-1998